



TITLE:

Studies on Triphenylamine-Based Organic Functional Materials(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Uebe, Masashi

CITATION:

Uebe, Masashi. Studies on Triphenylamine-Based Organic Functional Materials. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21073>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により全文は2020-06-29に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	上辺 将士
論文題目	Studies on Triphenylamine-Based Organic Functional Materials (トリフェニルアミン骨格を有する有機機能性材料に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は芳香族アミンの基本骨格であるトリフェニルアミン(TPA)に着目し、TPA を有するオリゴアセン、TPA を有する発光性分子、様々な共役系ユニットを有する TPA 誘導体など様々な分子群を新規に設計している。さらに、これらの化合物を合成して、磁気的特性や光学的特性などを明らかにし、それらの発現機構について分子構造や電子構造に基づいて理解することを目的としている。論文は、第1部5章、第2部3章、第3部2章の全10章からなる本文と、序論及び結論で構成されている。</p> <p>序論では、芳香族アミン化合物の有する一般的な電子的性質について、これまでの研究例を引用しながら概説している。</p> <p>第1部では、現在有機半導体材料として応用されているオリゴアセン類について、TPA の導入が、オリゴアセンの分子構造や電子状態に与える影響について説明している。第1部第1章では、アミノ基の導入による影響を考察する前段階として、オリゴアセンの電子状態や化学的安定性について検討している。次に一般的な有機溶媒への溶解性や化学的安定性の向上を期待して、アントラセン、テトラセン、ペンタセンに嵩高い置換基であるメシチル基を導入し、中性種や1電子酸化種の電子状態とその化学的安定性について調べている。とりわけモノカチオン種については、中性状態に比肩できるほど安定なラジカルカチオン種であることを明らかにしている。</p> <p>第1部第2章では、9,10-ジアミノアントラセンのアミノ基上の置換基の違いにより電子状態がどのように変化するかを調べている。電気化学的な酸化により、ジメチルアミノ体とメチルアニシルアミノ体は、構造変形を伴う1段階の2電子酸化が起ることを確認し、単離に成功している。一方、ジアニシルアミノ体は、構造変形を伴わない2段階の酸化過程を示すことを明らかにしている。さらに量子化学計算により、酸化に伴う電子状態変化を、アントラセン骨格とアミノ基の軌道相互作用に基づいて説明している。</p> <p>第1部第3章では、ヘキサアザパラシクロファンに対し、大環状骨格を形成する6個のパラフェニレンについて、1つおきに9,10-アンスリレンに置換することで、環状平面に対して直交したアントラセン骨格を有する大環状分子の合成に成功している。この分子は、直交したアントラセン骨格の存在により、3電子酸化に伴って生成するラジカルスピンの3個のパラフェニレンジアミン部位に局在することを明らかにしている。また、3電子酸化体はSQUIDによる磁化率解析の結果、分子内で3つのスピン間に反強磁性相互作用が働き、互いにフラストレーションしたトリラジカル種であることを解明している。</p> <p>第1部第4章では、5,12-ジアミノテトラセンのアミノ基上の置換基の違いによる電子状態の変化を検討している。ジメチルアミノ体やメチルアニシルアミノ体では構造変形を伴う1段階の2電子酸化が起り、ジアニシルアミノ体の場合は2段階の1電子酸化が起ることを見いだしている。一方、1電子酸化体については、スピンの窒素原子のみならずテトラセン上にも分布していることを明らかにしている。これらの相違点もアセン骨格とアミノ基の軌道相互作用に帰せられることを示している。</p> <p>第1部第5章では、6,13-ジアミノペンタセンのアミノ基上の置換基の違いが電子状態に与える影響について調べている。目的の化合物を合成するために、ペンタセンキノンを出発原料</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	上辺 将士
<p>として還元的アミノ化反応を用いた新たな合成法の開発に成功している。これらの化合物は有機溶媒への溶解性がペンタセンよりも著しく向上し、溶液中における安定性やドナー性も高いことを確認している。酸化還元挙動を調べると、1段階の2電子同時酸化が起こり、この酸化体はペンタセン骨格がバタフライ型に折れ曲がった構造を持つことを明らかにしている。</p> <p>第2部では、TPAの発光性分子への応用と光学特性の付与について説明している。第2部第1章では、無発光性のTPAにモノカルボランを導入した分子を新たに合成し、発光特性を付与することに成功するとともに、その機構を解析している。量子化学計算からHOMOとLUMOの重なり密度が小さくなり内部転換と密接に関連する振電相互作用が抑制されるために、TPAに発光性が付与されたことを明らかにしている。</p> <p>第2部第2章では、アントラセンの9,10位にアミノ基とボリル基を導入した分子を合成し、発光特性を調べている。電子供与性の窒素原子から電子求引性のホウ素原子への電荷移動吸収帯を持ち、溶媒の極性を上げると蛍光スペクトルの極大吸収波長が長波長側にシフトすることから、分子内電荷移動励起状態からの発光であることを量子化学計算と分光学的測定から確認している。この化合物は嵩高い置換基であるアントラセン骨格を有し、固体状態でも発光することを示している。</p> <p>第2部第3章では、ホウ素原子と窒素原子を大環状骨格中に同数持つシクロファン分子の異性体を合成し、発光特性を調べている。ホウ素原子と窒素原子の置換位置の違いのみで、吸収極大波長や蛍光量子収率の大きさなど光学特性が顕著に異なることを示している。また、1電子酸化状態では、分子内電荷移動が起きることも分光学的測定により明らかにしている。</p> <p>第3部では、分子内電荷移動の機構を解明するためのモデル分子としてTPAを複数有する種々の化合物を合成し、その電子状態について説明している。第3部第1章では、異なる共役系スペーサーであるオルトフェニレンとオルトカルボランにTPAを導入した分子を合成し、酸化種の電子状態を調べている。1電子酸化種において、π共役ユニットであるオルトフェニレン体はClass IIの混合原子価状態を示し、σ共役ユニットであるオルトカルボラン体はClass Iの混合原子価状態を示すことを明らかにしている。また2電子酸化体に関しては、オルトフェニレン体ではスピン間に分子内反強磁性的相互作用が働く一方で、オルトカルボラン体では磁氣的相互作用が実質的に存在しないことを確認し、オルトフェニレンの電子的結合の強さについて知見を得ている。</p> <p>第3部第2章では、TPAをπ共役ユニットであるメタフェニレン、パラフェニレンで連結した分子とメタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミンを合成し、それらの1電子酸化種の混合原子価状態について検討している。メタフェニレン体は非ケクレ分子であることからパラフェニレン体と較べてTPA間の電子的相互作用が弱いClass IIの混合原子価状態であることを明らかにしている。また、窒素原子間距離の近いメタフェニレンジアミンとパラフェニレンジアミンはESRの時間スケールではスピンの窒素原子間で非局在化しているものの、吸収スペクトル解析からClass IIの混合原子価状態であることを明らかにしている。</p> <p>結論においては、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、トリフェニルアミン(TPA)を有するオリゴアセン、TPA を有する発光性分子、様々な共役系ユニットを有する TPA 誘導体など様々な分子群を新規に設計して、それらを合成するとともに、磁気的特性や光学的特性など、発現する諸特性をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 嵩高い置換基であるメシチル基を導入したオリゴアセンは、有機溶媒に対する溶解性や溶液状態での安定性が向上し、それぞれの酸化種は中性状態に比肩できるほど安定なカチオンラジカル種であることを明らかにした。
2. 9,10-ジアミノアントラセン、5,12-ジアミノテトラセン、6,13-ジアミノペンタセンの合成法を開発した。これらの化合物は、アミノ基上の置換基により酸化還元挙動が異なることを明らかにした。また、量子化学計算を用いてこれらの酸化還元挙動の違いがアセン骨格とアミノ基の軌道相互作用に起因することを解明した。
3. 環状平面に対して直交したアントラセン骨格を有する大環状分子を合成した。3 電子酸化体を含む塩の単結晶を得ることに成功し、磁化率測定の結果、分子内で3つのスピン間に反強磁性相互作用が働き、これらのスピンが互いにフラストレーションしたトリラジカル種であることを明らかにした。
4. 無発光性の TPA にモノカルボランを導入した分子を開発し、発光性を付与することに成功した。量子化学計算の結果、モノカルボランを導入した TPA は HOMO と LUMO の重なり密度が小さくなり、内部転換と密接に関連する振電相互作用が抑制されて、発光特性が発現することを明らかにした。
5. 同数のホウ素原子と窒素原子を大環状分子骨格中に持つ異性体分子を合成した。これらの分子は分子内電荷移動遷移に基づく発光を示した。また、ホウ素原子と窒素原子の置換位置の違いにより、吸収極大波長や蛍光量子収率の大きさなど光学特性が顕著に異なることを明らかにした。
6. 分子内電荷移動の機構を解明するためのモデル分子として TPA を複数有する混合原子価化合物を合成し、酸化種の電子状態について調べた。分光学的手法を用いて、TPA ユニット間を結ぶ共役系スペーサーの違いにより、混合原子価状態を制御できることを明らかにした。

以上要するに、本論文は π 電子系有機分子材料の電子状態に関する基礎科学的な理解を深めたのみならず、新規な機能性有機分子材料開発の設計指針を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 1 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、未公表箇所が全て論文掲載されるに至るまでの間、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：平成 30 年 3 月 26 日以降